



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013142239/02, 16.09.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.09.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.09.2013

(45) Опубликовано: 20.10.2014 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2299253 C2, 20.05.2007. RU
2356961 C2, 27.05.2009. WO 1989008723 A1,
21.09.1989. US 3189407 A, 15.06.1965. CN
101974678 A, 16.02.2011

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности, Маркс
Т.В.

(72) Автор(ы):

Зеленин Виктор Иванович (RU),
Оналбаева Жанар Сагидолдиновна (KZ),
Самойлов Валерий Иванович (KZ)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина (RU)**(54) ШИХТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ СМЕСИ ЛИТИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии. Шихта для извлечения лития содержит смесь сподуменового (СК) и лепидолитового (ЛК) литиевых концентратов и карбонат натрия. Причем шихта содержит карбонат натрия из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$, равного $2,2\div 2,3$, а

сподуменовый и лепидолитовый концентраты содержит при массовом соотношении СК/ЛК, равном $(1,0\div 1,3):1,0$, и массовом соотношении оксидов $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$, равном $4,7\div 4,8$. Обеспечивается повышение степени извлечения лития. 1 табл.

RU 2 531 019

C 1

RU 2 531 019 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 531 019** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C22B 26/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013142239/02, 16.09.2013**

(24) Effective date for property rights:
16.09.2013

Priority:

(22) Date of filing: **16.09.2013**

(45) Date of publication: **20.10.2014** Bull. № 29

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,
Tsentr intellektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Zelenin Viktor Ivanovich (RU),
Onalbaeva Zhanar Sagidoldinovna (KZ),
Samojlov Valerij Ivanovich (KZ)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina (RU)**

(54) **MIX MATERIAL FOR EXTRACTION OF LITHIUM FROM LITHIUM CONCENTRATES MIX**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy. The mix material for lithium extraction contains a mix of spodumene (SK) and lepidolite (LK) lithium concentrates and sodium carbonate. And the mix material contains sodium carbonate on the basis of obtaining of the mass ratio $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$,

equal to $2.2\div 2.3$, and spodumene and lepidolite concentrates contains with the mass ratio SK/LK, equal to $(1.0\div 1.3):1.0$, and mass ratio of oxides $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$, equal to $4.7\div 4.8$.

EFFECT: increase of level of lithium extraction is provided.

1 tbl

Изобретение относится к металлургии, в частности к переработке сподуменовых и лепидолитовых концентратов.

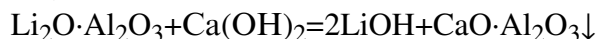
Сподумен ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) и лепидолит ($\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$) являются одними из основных промышленных минералов лития [1, стр.12-18, 20]. В горно-обогатительных производствах сподумен и лепидолит извлекают из руд в соответствующие концентраты. Вследствие низкого содержания лития в литиевых концентратах (не более ~4 масс.% [1, стр.92]) известные способы извлечения из них лития являются технически труднореализуемыми и весьма дорогостоящими.

Для извлечения лития из его минералов может быть использовано большое число известных способов: сернокислотных, известковых и других [1, стр.121-154; 2, стр.226-272]. Основная часть указанных способов извлечения лития из литиевых концентратов рассчитана на переработку только индивидуальных минералов лития, что значительно сужает сырьевую базу литиевых производств. Число известных составов шихт при совместной переработке литиевых концентратов в настоящее время ограничено.

Известна шихта для извлечения лития из смеси СК и ЛК [2, стр.243-249], принятая за аналог, используемая в процессе: 1) смешение СК с известняком (в массовом соотношении 1:3) и добавление к полученной смеси ЛК в количестве 10÷40 масс.%; 2) активирующую подготовку составленной из концентратов и известняка шихты путем ее спекания при температуре 900÷950°C с последующим измельчением спека; 3) водное выщелачивание активированной шихты (измельченного спека).

Как следует из указанного состава исходной сырьевой смеси массовое соотношение СК и ЛК в ней составляет 1:(0,4÷1,6).

В результате спекания смеси концентратов с щелочноземельным флюсом - известняком - происходит щелочное разложение СК и ЛК и образование нерастворимых в воде алюмината натрия и силиката кальция. За счет избытка известняка, подаваемого на стадию его спекания с концентратами, в процессе выщелачивания измельченного спека образуются водорастворимый гидроксид лития и нерастворимый в воде алюминат кальция:



После разделения пульпы со стадии выщелачивания измельченного спека на раствор гидроксида лития и Al-, Ca-, кремнийсодержащий кек, водной отмывки кека от щелочного раствора кек сбрасывают в отвал. Использование шихты-аналога со значительными объемами известняка на стадии его шихтовки с концентратами (115÷214% к суммарной массе концентратов) ведет к получению крайне бедной по содержанию лития сырьевой шихты (~1 масс.% лития и менее), что обуславливает высокие затраты на извлечение лития из данной шихты, образование большой массы отвального кека (отмывка которого от гидроксида лития является сложной задачей), вследствие чего с кеком теряются значительные количества лития, так что извлечение лития из смеси концентратов в раствор составляет всего 80÷84 масс.%.

Недостатком использования шихты-аналога при переработке смеси СК и ЛК является низкое извлечение лития из смеси указанных концентратов в раствор.

Наиболее близким по совокупности признаков к предлагаемому изобретению является использование шихты для извлечения лития из смеси СК и ЛК [3], принятой за прототип и состоящей из смеси СК и ЛК из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ в смеси, равного 4,5, массового соотношения СК и ЛК в их смеси равно 1,0:1,8, с добавлением флюса (кальцинированной соды) из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ в приготовленной шихте, равного 2,5.

Указанную шихту подвергают активирующей подготовке путем ее плавления при температуре 1350°C, грануляции плава водой, измельчения гранулированного плава. Сульфатизация измельченного плава 93%-ной серной кислотой и водное выщелачивание сульфатизированного плава обеспечивает перевод лития в водорастворимый сульфат лития. Достоинством использования шихты-прототипа по сравнению с шихтой-аналогом является высокое извлечение лития из активированного сырья в целевой раствор сульфата лития, составляющее 99%.

Вместе с тем, недостатком использования шихты-прототипа является то, что она ограничивает сырьевую базу гидрометаллургии лития массовым соотношением СК и ЛК в их смеси 1,0:1,8. На практике возникает необходимость осуществлять совместную переработку СК и ЛК с различным соотношением их в шихте, и, в частности, равным (1,0÷1,3):1,0.

Задачей заявляемого изобретения является разработка состава шихты из СК и ЛК, расширяющего сырьевую базу гидрометаллургии лития и обеспечивающего высокую степень извлечения лития в процессе переработки СК и ЛК при новом (1,0÷1,3 : 1,0) соотношении их в сырьевой смеси концентратов.

Технический результат заключается в повышении степени извлечения лития до промышленно-приемлемой (99,0÷99,2%) при смешении сподуменового и лепидолитового концентратов из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в смеси, равного 4,7÷4,8.

Решение поставленной задачи и достижение соответствующих технических результатов обеспечивается тем, что в процессе извлечения лития из смеси литиевых концентратов используют шихту, состоящую из сподуменового, лепидолитового концентратов и карбоната натрия, причем шихта содержит карбонат натрия из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$, равного 2,2÷2,3, а сподуменовый и лепидолитовый концентраты содержат при массовом соотношении СК/ЛК, равном (1,0÷1,3) : 1,0, и массовом соотношении оксидов $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$, равном 4,7÷4,8.

Составление смеси указанных концентратов обеспечивает в процессе плавления смеси и водной грануляции плава необходимое количество флюсующих компонентов, благодаря их присутствию в составе концентратов: шихтовка концентратов в таком массовом соотношении (когда массовое соотношение в смеси присутствующих в составе концентратов кремния и щелочных металлов в пересчете на их оксиды составляет 4,7÷4,8) обеспечивает значительный перевод лития в кислоторастворимые соединения. Добавка к смеси СК и ЛК карбоната натрия в количестве, определяемом массовым соотношением в шихте между кремнием и щелочными металлами в пересчете на оксиды $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$, равным 2,2÷2,3, обеспечивает в процессе плавления шихты и водной грануляции плава в совокупности с указанными выше признаками практически полный перевод лития в кислоторастворимые соединения. За счет этого при последующем выщелачивании гранулята серной кислотой достигается высокое извлечение лития в раствор. При этом обеспечивается расширение сырьевой базы гидрометаллургии лития путем вовлечения в совместную переработку СК и ЛК с новым соотношением их в шихте, равным (1,0÷1,3):1,0.

Пример использования заявляемой шихты

Химический состав использованных СК и ЛК аналогичен приведенному в [3].

Использование шихты осуществляют путем приготовления смесей из СК и ЛК, количество каждого из которых определяют исходя из получения массового

соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в смеси, равного $4,7\div 4,8$.

К полученным смесям добавляют карбонат натрия для получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в шихте, равного $2,2\div 2,3$. Далее приготовленную шихту плавят в графитовом тигле при 1350°C в течение 30 мин. Плав гранулируют в холодной воде с температурой 15°C , полученный плав-гранулят измельчают. Плав-гранулят после измельчения распульповывают в воде при $\text{T}:\text{Ж}=1:0,8$. Полученную пульпу обрабатывают 93%-ной серной кислотой с расходом кислоты 0,7 мл на 1 г плава-гранулята. Образовавшиеся сульфаты выщелачивают водой при $\text{T}:\text{Ж}=1:3$ (по исходному грануляту) в течение 40 мин при температуре 95°C . Полученную сернокислую пульпу фильтруют, отфильтрованный кек подвергают 2-кратной фильтр-репульпационной отмывке водой, подкисленной серной кислотой до концентрации кислоты в воде 10 г/л, при $\text{T}:\text{Ж}=1:6$ (по исходному плаву-грануляту) и температуре 90°C в течение 15 мин. По остаточному содержанию лития в кеке определяют степень извлечения лития из плава-гранулята в раствор.

Анализ показателей, достигаемых при использовании заявляемой шихты, показывает, что это обеспечивает возможность извлечения лития в раствор на $99,0\div 99,2\%$ масс. (таблица, примеры 2, 3, 6 и 7). Представленные в примерах 2, 3, 6 и 7 шихты содержат смеси СК с ЛК с массовым соотношением $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})=4,7\div 4,8$ [после добавки к данным смесям соды массовое соотношение $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в получаемых шихтах составляет $2,2\div 2,3$]. Таким образом, реализация изобретения позволяет вовлекать в совместную переработку СК с ЛК с массовым соотношением указанных концентратов в их смеси $(1,0\div 1,3):1,0$. Данное соотношение СК и ЛК в их смеси расширяет сырьевую базу гидрометаллургии лития на основе переработки СК и ЛК при новом соотношении их в сырьевой шихте. Увеличение массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в шихте СК, ЛК и соды выше 2,3 (за счет сокращения расхода соды) ведет к снижению извлечения лития до $97,0\div 97,5\%$ масс. (таблица, примеры 4 и 8).

Таблица											
Сравнительные показатели процесса извлечения лития из литийсодержащих концентратов при использовании заявленной шихты и шихты-прототипа.											
№ при мера	Шихта	Массовое соотноше ние СК/ЛК в их смеси	Содержание SiO_2 , Na_2O , K_2O , Li_2O и соотношение $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в смеси СК и ЛК					Добавка Na_2CO_3 к смеси СК с ЛК, % масс.	Массовое соотношение $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в шихте	Количе ство Li в от валь Ном кеке, г	Извлечение Li в раствор (по кеку), % масс.
			SiO_2 , % масс.	Na_2O , % масс.	K_2O , % масс.	Li_2O , % масс.	$\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ (масс.)				
1	Заявляе- мая шихта	1,0/1,0	60,9	6,1	5,0	1,8	4,7	27,5	2,1	0,10	99,0
2		1,0/1,0	60,9	6,1	5,0	1,8	4,7	25,8	2,2	0,10	99,0
3		1,0/1,0	60,9	6,1	5,0	1,8	4,7	23,2	2,3	0,09	99,1
4		1,0/1,0	60,9	6,1	5,0	1,8	4,7	21,0	2,4	0,25	97,5
5		1,3/1,0	61,2	6,3	4,6	1,8	4,8	27,9	2,1	0,10	99,0
6		1,3/1,0	61,2	6,3	4,6	1,8	4,8	26,1	2,2	0,10	99,0
7		1,3/1,0	61,2	6,3	4,6	1,8	4,8	23,9	2,3	0,08	99,2
8		1,3/1,0	61,2	6,3	4,6	1,8	4,8	21,7	2,4	0,30	97,0
9	Шихта- прототип	1,0/1,8	60,2	5,6	5,9	1,8	4,5	18,0	2,5	0,10	99,0

Примечание: в примерах 1-9 загрузка лития с шихтой (гранулятом) составляет 10 г.

Сокращение массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ в шихте СК, ЛК и соды ниже 2,2 (таблица, примеры 1 и 5) (за счет повышения расхода соды) не обеспечивает дополнительного повышения степени извлечения лития, которое составляет в примерах 1 и 5 (таблица) 99,0% масс.

В таблице для сравнения приведены результаты процесса переработки смеси СК и ЛК с использованием шихты-прототипа (пример 9), позволяющего достаточно полно извлекать литий (на 99% масс.), но ограничивающего сырьевую базу гидрометаллургии лития исходной шихтой из СК и ЛК с их соотношением $1,0 \div 1,8$.

Таким образом, заявляемая шихта обеспечивает эффективное извлечение лития из смеси СК и ЛК в раствор на $99,0 \div 99,2\%$ масс. Использование заявляемой шихты по сравнению шихтой-прототипом обеспечивает расширение сырьевой базы гидрометаллургии лития за счет вовлечения в совместную переработку СК и ЛК при новом соотношении указанных концентратов в их смеси. Заявляемая шихта позволяет применять машинный расчет состава проплавляемой шихты.

Источники информации

1. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. - 200 с.
2. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. - 408 с.
3. Пат. 2299253 РФ, МПК C22B 26/12. Способ извлечения лития из смеси лепидолитового и сподуменового концентратов / В.И. Самойлов, Н.И. Шипунов. 2007. Бюл. №14.

Формула изобретения

Шихта для извлечения лития, содержащая смесь сподуменового (СК) и лепидолитового (ЛК) литиевых концентратов и карбонат натрия, отличающаяся тем, что она содержит карбонат натрия из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$, равного $2,2 \div 2,3$, а сподуменовый и лепидолитовый концентраты содержат при массовом соотношении СК/ЛК, равном $(1,0 \div 1,3):1,0$, и массовом соотношении оксидов $\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$, равном $4,7 \div 4,8$.